

磁场-微波等离子体与大面积金刚石薄膜

宋 汝 安

北京计算机学院, 北京, 100044

程 先 安

北京航空航天大学应用数理系, 北京, 100083

周 忠 毅

中国科学院电子学研究所, 北京, 100080

1989 年 12 月 16 日收到

在磁场辅助下电子回旋共振 (ECR) 效应在大的空间范围形成高密度的等离子体, 为大面积金刚石薄膜的淀积提供有利条件. 以 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 为原料气体, 在 Si 基片上, 在比其他制备方法更低的压强 (3 Torr 附近) 下已制备出直径约为 5 cm 的金刚石薄膜. 从空间等离子体范围来看且有可能达更大的面积. 在分析等离子体发射光谱的基础上, 对 0.5 到 50 Torr 压强的金刚石气相生长条件作了讨论.

PACC: 6855; 8115; 8115H; 8110

一、引 言

在金刚石从气相生长的各种方法中, 都要使含碳的各种原料气体分子被激发分解. 所不同的是激发的方法不同. 现在能够制备出质量良好的金刚石薄膜的最普遍使用的方法为热丝法^[1]和微波放电法^[2]. 前者能淀积出金刚石薄膜的压强范围为几十托, 甚至超过 100 托. 后者的范围为 10 托到几十托. 新发展起来的 dc 放电法^[3]和燃烧法^[4]等可在大气压强下制备金刚石薄膜. 影响金刚石薄膜气相生长的因素很多, 例如混合气体中含碳的气体的浓度, 基片的温度等等. 上述各种方法中例如以 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 混合气体为原料, 则 CH_4 的浓度在 0.1—1% 之间. 如果超过 5%, 淀积的薄膜将为非晶碳和石墨相, 淀积出的颗粒呈绒球状, 没有一定晶向的晶面^[5].

人工金刚石薄膜独特的物理性质, 例如它是所有物质中最硬 (90 GPa), 导热率最高 (2 kW/m·K), 它的禁带宽为 5.48 eV 等等, 使它在工件耐磨保护膜, 光学元件窗口材料, 高温半导体材料等方面有着广泛的应用前景. 大面积均匀金刚石薄膜的制备对各方面应用的重要性可想而知. 这就要求有大范围的均匀的等离子体. 对于大范围的辉光放电等离子体来说, 压强是个关键的因素. 在上述各种方法中, 几十托以上气压下的等离子体常集中在局域的地方, 这就影响了淀积膜面积和均匀性. 在一般的薄膜淀积技术中, 辉光放电等离子体的压强在几个托到 10^{-4} 托之间. 因为这种压强下的等离子体的范围容易控制, 有利于大面积薄膜的制备. 但是上述各种方法还没有在这样低的压强下制备出金刚石^[6,7].

本实验用磁场-微波等离子体技术能够以 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 为原料气体在 0.5—50Torr 之间制备金刚石薄膜,而不需另外的基片加热设备。

二、实验与等离子体的形态

图 1 为磁场-微波等离子体系统的原理图。入射微波为 TE_{11} 模,频率为 2450MHz,最大微波入射功率为 2.5kW。两个串联的同轴线圈用以在基片架处产生 ECR 所需要的 $875 \times 10^{-4}\text{T}$ 的磁场。在 ECR 条件下,电子回旋运动频率等于微波频率。基片架分

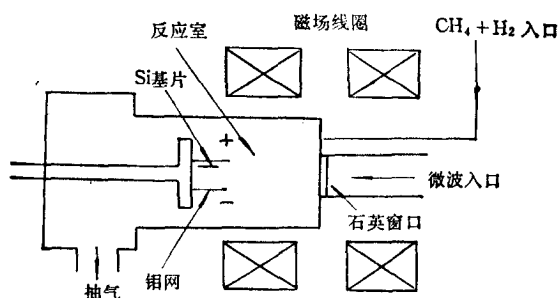


图 1 实验装置原理图

Si 基片处的磁场约为 $875 \times 10^{-4}\text{T}$

小或微波功率增大,空间的等离子体将向前部空间扩展。

大家知道,电子回旋运动时受到磁场的平均推力为

$$\langle F \rangle = \frac{q^2}{m} \frac{\nabla(E^2)}{\Omega^2 - \omega^2}.$$

式中 E 为微波的振幅, Ω 为电子回旋运动的圆频率, ω 为微波的圆频率。在 ECR 点附近,电子将获得比其他地方更大的能量。在此点附近可观察到比其他地方更明亮的等离子体区。从上式和电磁理论的计算^[8]可以看出,这个明亮的 ECR 等离子体区沿磁场方向的最大宽度为半个波长的范围,即约 6cm。图 2 (见图版 I) 为 0.9 Torr 压强下反应室内等离子体的分布。在 ECR 点附近有比其他地方更亮的明显的等离子体区。ECR 等离子体区的范围在垂直于磁场方向的大小在理论上没有限制,随反应室的直径和磁场的分布确定。

当压强大于几个托时,从实验上观察,反应室空间的辉光消失。可以设想,此时电子的平均自由程已太小,微波已不足以加速电子激发气体电离,电子也不能完成回旋运动以与微波共振。但此时微波可以在基片架上感应起辉光放电,激发

上下两层。Si 片置于平行的基片架的上层,加有 100—130V 的正偏压。为利于气体的流通,下层用 Mo 网替代。气体的流量为 100—200sccm。

反应室中辉光放电区的大小随压强和微波入射功率而变。压强低于 1Torr 时,等离子体扩展在靠近微波入口附近的整个空间。此时我们可以说,电子的自由程足够长,微波对电子的加速能够使气体电离。随着压强减

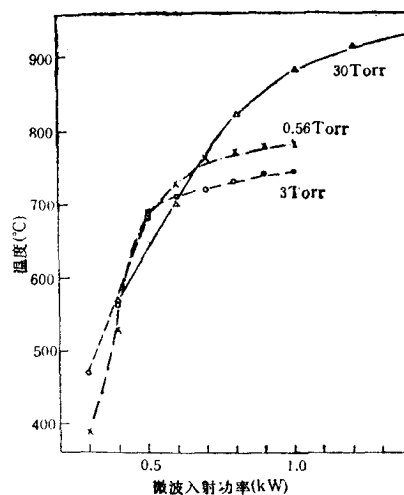


图 3 压强为 30Torr(—), 3Torr(---) 和 0.56 Torr(-·-) 时 Si 基片温度随微波入射功率的变化

起等离子体。由于微波为 TE_{11} 模, 微波电场垂直于轴向的静磁场, 微波容易在 E 方向激发起辉光放电。基片架取图 1 中平行于轴向的形式, 使基片表面垂直于电场, 以利于 0.5 Torr 到 50 Torr 整个压强区间基片表面形成薄膜生长需要的等离子体区。在 3 Torr 附近, 虽然 ECR 等离子体区消失, 但在等离子体激发以后, 磁场对形成等离子体仍有很大影响, 仍可以形成一个大的接近于 ECR 的等离子体区。这也是这种方法与其他 ECR 方法的不同点之一。随着压强增大, 磁场的影响愈来愈弱。

由于等离子体的热效应, 可以加热基片。图 3 为在 30 Torr, 3 Torr 和 0.56 Torr 压强下基片温度随微波入射功率的变化曲线, 热电偶测温点在基片的背面。调整微波入射功率, 可以获得 650°C 到 900°C 之间的适合于金刚石气相生长的基片温度。

三、结果与讨论

图 4(a)(见图版 I) 为在 30 Torr, CH_4 的浓度为 0.4% 生长在 Si 基片上的金刚石薄膜的扫描电子显微镜图。薄膜由一颗颗晶粒连结而成。这些晶粒大部分为多孪晶。三角形的面为 (111) 面。正方形的面为 (100) 面。图 5 为晶膜的 Laman 谱, 峰值位置在 1333cm^{-1} 处。天然金刚石的 Laman 峰为 1332.5cm^{-1} 。表明晶膜是良好的金刚石。

在 10 Torr 以上获得质量良好的金刚石薄膜的生长条件, 从 CH_4 浓度方面来看, 与热丝法、放电法等相似, CH_4 的浓度在 0.1% 到 1% 之间可以生长出良好的金刚石晶膜。 CH_4 浓度在 5% 以上时淀积出的薄膜是非晶碳或石墨相。

图 4(b)(见图版 I) 为在 3.6 Torr, CH_4 的浓度为 5% 生长在 Si 基片上的金刚石薄膜的扫描电子显微镜图。在 3 Torr 附近的压强下, 可以具有较大的 CH_4 浓度, 直到 CH_4 的浓度为 8% 时仍可获得良好的金刚石薄膜。晶膜致密均匀。当晶膜厚度小于 $1\mu\text{m}$ 时, 膜呈彩色。厚于几个微米时,

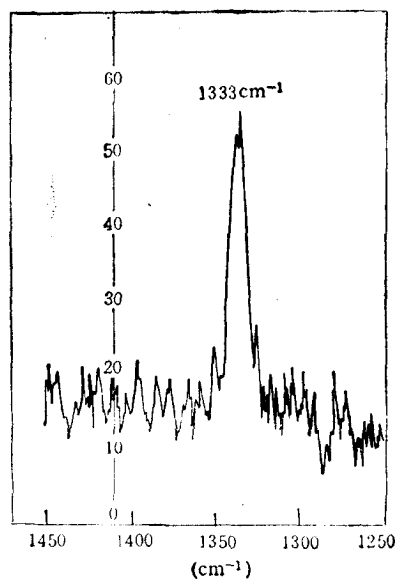


图 5 Si 基片上金刚石薄膜的 Laman 谱

膜呈灰色。从等离子体的空间范围来看, 适合大面积金刚石薄膜的制备。已制备出直径约为 50mm 的金刚石薄膜。如果基片面取垂直于静磁场方向, 晶膜面积有可能更大¹⁾。表 1 为用 X 射线衍射谱观测到的晶膜的晶面间距测量值与文献值的比较。两者符合得很好。

压强在 1 Torr 以下时, 金刚石晶膜生长困难。我们曾以 1% 的 CH_4 浓度连续淀积 72h, 没有观察到任何金刚石晶粒生长的痕迹。 CH_4 的浓度在 5% 以上时, 淀积出的则是

1) 这一方法已成功地制备出直径为 100mm 的金刚石薄膜, 膜厚的均匀性可在 $\pm 10\%$ 以内(内部通讯)。

表 1 晶面间距的观测值与文献值的比较

观 测 值		文献值 (ASTM6-675, 金刚石)		
$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
2.063	100	2.06	100	111
1.26	30	1.261	25	220
1.077	15	1.0754	16	311
0.82	20	0.8182	16	331

表 2 不同压强下获得金刚石的制备条件以及在 CH_4 浓度为 1%, 微波功率为 0.8kW 条件下 CH 和 H_β 的光谱强度之比 (CH/H_β , 混合气体为 $\text{CH}_4\text{-H}_2$)

压强 (Torr)	基片温度($^{\circ}\text{C}$)	CH_4 浓度(%)	淀积物	CH/H_β
10—15	700—900	0.1—1	金刚石	0.62 (30Torr)
3—5	650—750	3—8	金刚石	0.48(3 Torr)
1 以下	650—750	5—10	非晶碳	0.25 (1 Torr)

非晶碳。淀积出的颗粒没有图 4(a) 和 (b) 中那样的有一定晶向的晶面, 而是呈绒球状。压强在 1Torr 以下时, 金刚石薄膜难以生长的原因尚待进一步研究。表 2 列出以 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 为原料气体时不同压强下金刚石气相生长的条件。

金刚石气相生长的物理机制现在还不完全清楚。一般认为, 等离子体中存在的 CH_3 , CH 等的离子对金刚石气相生长起重要作用。前者是因为离子中的碳具有 sp^3 杂化轨道, 这也是金刚石中碳原子之间的共价结合的电子轨道, 所以认为 CH_3 离子是金刚石气相生长的重要成分^[9]。 CH 离子的作用较难说明, 但在类金刚石薄膜制备中人们发现, CH 离子与淀积出的薄膜的物理性质有联系^[10]。另一方面可以设想, 在含碳的原料气体分子的分解中, CH_3 和 CH 离子总是同时存在, 而且同时增加和减少。至于氢原子的作用, 一般认为是起了抑制新生薄膜中石墨相的生长^[9]。由于石墨在常温常压下是碳的稳定相, 而金刚石是亚稳相, 在金刚石气相生长的过程中石墨相总是会同时出现。氢原子抑制了石墨相的生长而只让金刚石生长。另一方面, 氢原子可以与金刚石表面的氢重新结合成氢分子, 以移去结合在金刚石表面的氢, 从而有利于碳原子结合到新生的金刚石的表面。

在混合气体中, 氢分子占 90% 以上, 可以认为, 在一定的压强和微波功率下氢原子在等离子体中的浓度是不变的。我们从测量 $\text{CH}(431\text{nm})$ 和 $\text{H}_\beta(486\text{nm})$ 的发射光谱的强度之比 (CH/H_β) 来比较不同压强下 CH (和 CH_3) 离子在等离子体中的浓度。从 CH (和 CH_3) 的浓度的大小可以部分定性地了解为什么金刚石的生长在 3Torr 的压强附近比之在 10Torr 以上可以具有较大的 CH_4 浓度。我们选择测定 CH 发射光谱是因为 CH 光发射谱较强, 容易在光谱中检测到, 而 CH_3 光谱不容易检测的缘故, 并非其他原因。在表 2 中可以看到, 在 10Torr 以上压强下, 获得良好金刚石的混合气体中的 CH_4 的浓度为 0.1—1%, 而在 3Torr 附近为 3—8%。

以表 2 中 CH_4 浓度为 1%, 微波功率为 0.8 kW 的等离子体为例, 30Torr 时 CH/H_β 为 0.62, 3Torr 时为 0.48, 这说明 3Torr 时 CH (和 CH_3) 离子的浓度比 30Torr

时要小。从而可以定性地解释,为什么 3Torr 时混合气体中可以具有较大的 CH_4 浓度。在 1Torr 的压强下, CH/H_2 为 0.25, 远比 0.62 要小。从而可以定性说明,为什么在 1Torr 以下的压强下金刚石气相生长比较困难。关于 CH 发射光谱强度与金刚石气相生长的进一步的实验结果和讨论,将另文报道。

- [1] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida and Y. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L 173.
- [2] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**(1983), 642.
- [3] K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 728.
- [4] Y. Hirose and N. Kondo, Program and Abstracts, Japan Applied Physics 1988 Meeting, March 29, (1988), p. 434.
- [5] Y. Hirose and Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(1988), L519.
- [6] H. Kawarada, K. S. Mar and A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 1032.
- [7] M. Kamo, Y. Sato and N. Setaka, *Powder and Powder Metallurgy*, **24**(1987), 408.
- [8] H. Toyama, M. Okabayashi and H. Ishizuka, *Plasma Phys.*, **10** (1968) 319.
- [9] J. C. Angus, F. A. Buck, M. Sunkara, T. F. Groh, C. C. Hayman and R. Gat, *MRS Bulletin*, October, (1989), p. 38.
- [10] J. Wagner, C. Wild, F. Pohl and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 106.

MAGNETIC FIELD ASSISTED MICROWAVE PLASMA AND LARGE AREA DIAMOND FILM DEPOSITION

SONG RU-AN

Beijing Institute of Computer Technology, Beijing, 100044

CHENG XIAN-AN

*Department of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Aeronautics
and Astronautics, Beijing, 100083*

ZHOU ZHONG-YI

Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 16 December 1989)

ABSTRACT

Under the assistance of magnetic field, the electron cyclotron resonance effect generates a high density plasma in a large spaceregion. This offers an beneficial condition for large area diamond films deposition. By using a mixture of methane (CH_4) and hydrogen (H_2), a diamond film of 5 cm diameter has been grown on silicon substrate under the pressure about 3 Torr which is considerably lower than the pressure in all other methods recently used. In view of the spacial extent of the plasma, we see that it is possible to further increase the area of deposited diamond film. The growth condition of diamond film in gas phase deposition under the pressure of 0.5 to 50 Torr has been discussed on the basis of analyzing the optical emission spectrum of the plasma.

PACC: 6855; 8115; 8115H; 8110